

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-339960

(43)Date of publication of application : 10.12.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/14

G09F 9/30

G09F 13/22

H05B 33/10

(21)Application number : 10-147220

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 28.05.1998

(72)Inventor : HIMESHIMA YOSHIO

FUJIMORI SHIGEO

KOHAMA TORU

(54) LUMINESCENCE ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent luminance irregularity in a plane and local short-circuiting by laminating a material controlling the luminescence by electric energy between a positive electrode and a negative electrode, and suppressing the film thickness variation of each layer controlling luminescence to specific % or below.

SOLUTION: Resistance heating deposition and electron beam deposition are desirous for forming a material controlling luminescence in view of characteristics. The film thickness variation is the ratio between the minimum film thickness and maximum film thickness in a plane. When this value (thickness irregularity) is within 50%, a luminance irregularity cannot be visually sensed. A deposition material is arranged at a position deviated from the normal line drawn from the center of gravity of a substrate to be deposited in order to suppress the in-plane film thickness variation within 50%. The angle between the normal line and the line connecting a deposition source and the center of gravity is preferably set to 10° or above. Any method of rotation, revolution, or rotation/revolution may be used to rotate the substrate, and the method is selected according to the substrate and a pattern shape. The revolving speed is selected from 3-30 rpm in consideration of the nature and thickness irregularity of the formed film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

[Claim 1] An area light emitting element characterized in that light emitting material is laminated between an anode and a cathode, the light emitting material emits light due to electrical energy, the film thickness fluctuation in each of
5 light emitting layers is equal to or less than 50%.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-339960

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl.⁸
H 0 5 B 33/14
G 0 9 F 9/30
13/22
H 0 5 B 33/10

識別記号

3 6 5

F I

H 0 5 B 33/14 A
G 0 9 F 9/30 3 6 5 Z
13/22 A
H 0 5 B 33/10

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-147220

(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月28日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

(72) 発明者 姫島 義夫

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株
式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 藤森 茂雄

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株
式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 小濱 亨

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株
式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 発光素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】輝度ムラのない面状発光素子を提供する。

【解決手段】陽極と陰極の間に発光を司る物質が積層され、電気エネルギーによって発光し、該発光を司る各層の面内膜厚変動が50%以下であることを特徴とする面状発光素子およびその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】陽極と陰極の間に発光を司る物質が積層され、電気エネルギーによって発光し、該発光を司る各層の面内膜厚変動が50%以下であることを特徴とする面状発光素子。

【請求項2】該発光素子が陽極、正孔輸送材料、発光材料、陰極からなることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項3】陽極、陰極および／または発光を司る物質が所定の形状にパターン化されていることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項4】基板の中心に法線方向からずらした位置に蒸着源を配置し、基板を回転させながら発光を司る各層の面内膜厚変動を50%以下にすることを特徴とする請求項1記載の面状発光素子の製造方法。

【請求項5】基板の回転数が3～30rpmであることを特徴とする請求項1または4記載の面状発光素子の製造方法。

【請求項6】基板と蒸着源の間にパターンニングを行うためのシャドーマスクを配置することを特徴とする請求項1～5のいずれか記載の面状発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気エネルギーを光に変換できる素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機、光信号発生器などの分野に利用可能な発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機積層薄膜発光素子の研究が近年活発に行われるようになってきた。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴であり注目を集めている。

【0003】この研究は、コダック社のC. W. Tangらが有機積層薄膜素子が高輝度に発光することを示して以来(Appl. Phys. Lett. 51(12) 21, p. 913, 1987)、多くの研究機関が検討を行っている。コダック社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層である8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、そして陰極としてMg:Agを順次真空蒸着法で設けたものであり、10V程度の駆動電圧で1000cd/m²の緑色発光が可能であった。現在の有機積層薄膜発光素子は、上記の素子構成要素の他に電子輸送層を設けているものなど構成を変えているものもあるが、基本的にはコダック社の構成を踏襲している。一方、真空蒸着法以外の手法としては、高分子化合物を溶媒に溶解して、ディップコーティ

ングやスピンコーティングなどの手法を用いて薄膜を形成する方法などが知られている(Nature, 347, p. 539(1990))。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来知られている手法を用いた場合、面内の輝度ムラや局所的な短絡現象が観察されていた。この現象は、真空蒸着法においては基板を回転させない場合に顕著であり、また回転させた場合でも蒸着源と基板の位置関係で十分な特性が得られない場合があった。更にコーティング法では、この傾向が著しく現れていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成するために鋭意検討した結果、陽極と陰極の間に発光を司る物質が積層され、電気エネルギーによって発光し、該発光を司る各層の面内膜厚変動が50%以下に抑えることにより課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において陽極は、光を取り出すために透明であれば酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマなど特に限定されるものでないが、ITOガラスやネサガラスを用いることが特に望ましい。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば300Ω/□以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では10Ω/□程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常100～300nmの間で用いられることが多い。また、ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.5mm以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、SiO₂などのバリアコートをしたソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用できる。ITO膜形成方法は、電子ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

【0007】陰極は、電子を本有機物層に効率良く注入できる物質であれば特に限定されないが、一般に白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどがあげられるが、電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためにはリチウム、ナト

リウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムまたはこれら低仕事関数金属を含む合金が有効である。しかし、これらの低仕事関数金属は、一般に大気中で不安定であることが多く、例えば、有機層に微量のリチウムやマグネシウム（真空蒸着の膜厚計表示で1nm以下）をドーピングして安定性の高い電極を使用する方法が好ましい例として挙げることができるが、フッ化リチウムのような無機塩の使用も可能であることから特にこれらに限定されるものではない。更に電極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、そしてシリカ、チタニア、窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子などを積層することが好ましい例として挙げられる。これらの電極の作製法も抵抗加熱、電子線、スパッタリング、イオンプレーティング、コーティングなど導通を取ることができれば特に制限されない。

【0008】発光を司る物質とは、1) 正孔輸送層/発光層、2) 正孔輸送層/発光層/電子輸送層、3) 発光層/電子輸送層、そして、4) 以上の組み合わせ物質を一層に混合した形態のいずれであってもよい。即ち、素子構成としては、上記1)～3)の多層積層構造の他に4)のように発光材料単独、または発光材料と正孔輸送材料と電子輸送材料、あるいは発光材料と正孔輸送材料または電子輸送材料を含む層を一層設けるだけでもよい。

【0009】正孔輸送層は正孔輸送性物質単独または二種類以上の物質を積層、混合するか正孔輸送性物質と高分子結着剤の混合物により形成され、正孔輸送性物質としてはN、N'-ジフェニル-N、N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミン、N、N'-ジナフチル-N、N'-ジフェニル-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、ビス(N-アリルカルバゾール)またはビス(N-アルキルカルバゾール)類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体、ボルフィリン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレンなどが好ましいが、素子作製に必要な薄膜を形成し、陽極から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されるものではない。

【0010】本発明に関する発光材料は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、置換8-キノリノラト金属錯体、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラト)ベリリウム、置換ヒドロキシベンゾキノリノール金属錯体、トリス(8-キノキサリノラト)アルミニウム、置換キノキサリノール金属錯体、ベンズオキサゾール

ル誘導体、水酸基を有するベンズオキサゾール誘導体の金属錯体、ベンズチアゾール誘導体、水酸基を有するベンズチアゾール誘導体の金属錯体、フラボン誘導体の金属錯体、ジスチリルアリレン系誘導体、ピリミジン誘導体、シロール誘導体、ビフェニル-p-(t-ブチル)フェニル-1,3,4-オキサジアゾールをはじめとするオキサジアゾール誘導体、オリゴフェニレン誘導体、ピロロピロール誘導体、ボルフィリン誘導体、スピロオリゴフェニレン誘導体、フェナントロリン誘導体などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0011】また、発光効率向上、発光色変換や色純度向上のためにドーピングの手法が用いられる。ドーピングに使われるドーパントとしては上記発光材料の他にクマリン誘導体、キナクリドン誘導体、ルブレン誘導体、ベリレン誘導体、ジシアノスチリルピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベリレン誘導体、ユーロピウム錯体誘導体、テルビウム金属錯体、ピロメテン誘導体、フタロシアニン誘導体、オキサジン誘導体などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。ドーパ量は、多い方が発光効率が上がると考えられるが、多くの蛍光体は高濃度になると濃度消光現象が起こることと有機薄膜の膜質の観点から最適濃度が存在する。多くのドーパントの場合、ホストに対するドーパントの濃度は10%以下、好ましくは5%以下、更に好ましくは1%以下であることが多いが特に限定されるものではない。ドーピング方法は、蒸着における共蒸着、混合蒸着、または混合塗布法などがある。

【0012】電子輸送性物質としては、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率良く輸送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。本発明に関する発光材料は、電子輸送性能も兼ね備えてるので、発光材料だけではなく電子輸送層の材料としても有用である。従って、本化合物は何等発光することなく電子のみを素子の中で輸送する役割も果たすし、発光層兼電子輸送層として働かせることも可能である。また、本発明に関する材料は、オキサジアゾール、トリアゾール、フェナントロリン、キノキサリン、キノリノラト金属錯体などの誘導体と混合したり、積層して用いることもできる。本発明に関する材料が発光材料である場合は、前記オキサジアゾール、トリアゾール、フェナントロリン、キノリノラト金属錯体などの誘導体を単独または二種類以上混合して用いてもよい。

【0013】以上述べてきた化合物以外にも蒸着可能な高分子化合物が存在するし、モノマーを蒸着して基板上で重合する方法もあることから、特に材料には制限はない。

【0014】発光を司る物質の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。層の厚みは、発光を司る物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、10～1000nmの間から選ばれる。

【0015】電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度を得られるようにするべきである。

【0016】本発明における面内膜厚変動とは、一つのデバイスとして機能する発光を司る物質層の変動を指す。即ち、発光を司る物質が一層であればその膜厚変動であり、複数層積層されている場合は、各層の膜厚変動を指す。そして、その膜厚変動とは、平面内の最少と最大膜厚の比率を指している。例えば膜厚変動が50%とは薄い所の膜厚を1とすると厚いところが1.5であることを意味する。発光を司る物質層は、電極と発光を司る物質層共にパターン化しないもの、電極のみをパターン化して発光を司る物質層はパターン化しないもの、電極と発光を司る物質層共にパターン化した何れの形態も取り得る。従って、パターン化した場合は各領域内の厚みムラではなく表示領域全体の厚みムラを意味している。この厚みムラが50%以内であれば視覚的に感知できない程度の輝度ムラになるが、ムラのある領域が近い場合は感知され易いので好ましくは30%、更に好ましくは15%以下であることが望ましい。これらは、各層の膜厚を示していることから、例えば各層の厚みムラが15%ずつであれば、全体厚みのは最少で15%（1.15×1×1）、最大で52%（1.15×1.15×1.15）ということになる。この計算は、他の如何なる厚みムラの値に対しても適用することが可能である。また膜厚の測定は、デバイスとして機能する平面の重心点、そして周辺に対角4点を透過型電子顕微鏡（TEM）、走査型電子顕微鏡（SEM）、原子間力顕微鏡（AFM）または触針式粗さ計などで行う。従って、本発明に於ける厚みムラとは、局所的な厚みムラ（例えば単一画素素子の中心部と周辺部）を指すわけではなく、あくまでもデバイス全体領域にわたる厚み分布を指している。

【0017】本発明においてパターンニングとは、情報表示を行うのに必要な形状に画素を形成させることを言う。その形状としては、マトリクス形状やセグメント形状が挙げられる。

【0018】マトリクス形状とは、表示のための画素が格子状に配置されたものをいい、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状、サイズは用途によって決まる。例えばパソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常一辺が300μm以下の四角形の画素

が用いられるし、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がmmオーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、緑、青の画素を並べて表示させる。この場合、典型的にはデルタタイプとストライプタイプがある。そして、このマトリクスの駆動方法としては、線順次駆動方法やアクティブマトリックスのどちらでもよい。線順次駆動の方が構造が簡単であるという利点があるが、動作特性を考慮した場合、アクティブマトリックスの方が優れる場合があるので、これも用途によって使い分けることが必要である。

【0019】本発明におけるセグメント形状とは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、決められた領域を発光させることになる。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示、自動車のパネル表示などがあげられる。そして、前記マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

【0020】本発明における面状発光素子の製造方法は、前記課題を解決するために面内膜厚分布を50%以内に抑制できるものである。即ち、蒸着される基板の重心から引かれた法線上から蒸着物質をずらした位置に配置することを特徴とする。法線と蒸着源と重心を結ぶ線のなす角度が10°以上であることが好ましい。また、マスク蒸着を行う場合は、影となる部分を減らすために25°以上の角度にすることが更に望ましいが、形状などに影響されるので法線からずらす以外に特別な限定はない。また、蒸着源の数は特に制限されず同時に2つ以上の蒸着源から蒸着させても良い。

【0021】基板の回転は、自転、公転、自公転のいずれの方式も取り得ることが可能であり、基板やパターン形状に合わせて選択することができる。回転速度は、特に限定されないが通常1～100rpmから選ばれる。回転速度は、一層を形成させるに必要な時間とも関係があり、短時間で形成される層の場合は回転速度を速くする方が好ましい。通常、形成された膜の膜質と厚みムラを考慮すると、3～30rpmから選択される場合が多いが特に限定されるものではない。

【0022】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0023】参考例

蒸着源を、法線から15°の角度の位置に配置して、自転で基板を回転（10rpm）ながらN、N'-ジフェニル-N、N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン（TPD）を抵抗加熱方式によって0.3nm/秒の速度で130nm蒸着し、続いてトリス（8-キノリノラト）アルミニウムを蒸着した。パネルの対角4点と重心点を透過電子顕微鏡

(日立H-600型、加速電圧100kV、エポキシ包埋超薄切片法で500オングストロームに調整)で観察したところ、膜厚変動はそれぞれ15%と21%であった。

【0024】実施例1

ITO透明導電膜を150nm堆積させたガラス基板(15Ω/□、電子ビーム蒸着品)を対角4インチの大きさに切断後、ストライプ状にエッチングし(ピッチ100μm)洗浄を行った。これを使用前にUV-オゾン洗浄して直ちに真空蒸着装置内に設置して、装置内の真

空度が 5×10^{-6} Torr以下になるまで排気した。
【0025】まず、正孔輸送材料であるN,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)を抵抗加熱方式によって0.3nm/秒の速度で130nm蒸着し、続いてトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを0.3nm/秒の速度で100nm蒸着した。この時蒸着源は、法線から15°の角度の位置に配置され、基板は自転で回転速度は10rpmであった。次に300μ

mのストライプ状の電極が形成されるようにマスクを装着した後、リチウムを0.1nm/秒の速度で1nm、最後にアルミニウムを0.5nm/秒の速度で500nm蒸着してパネルを作製した。このパネルを直流駆動したときの輝度ムラは視覚的には認識できなかった。

【0026】実施例2

蒸着角度が27°である以外は実施例と同様にしてパネルを作製したところ、このパネルを直流駆動したときの輝度ムラは視覚的には認識できなかった。

【0027】比較例1

基板を回転させず、蒸着源を基板の法線上に配置したところ以外は実施例1と同様にしてパネルを作製したところ、膜厚変動は62%であり、陽極、陰極のそれぞれの電極を短絡させて直流駆動したときの輝度ムラが視覚的に認識された。

【0028】

【発明の効果】本発明は、輝度ムラのない面状発光素子を提供するものである。